

【書類名】 明細書  
 【発明の名称】 ゲル化剤およびその製造方法、液晶組成物並びに電荷移動錯体  
 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、液晶性化合物などに混合されてゲル化性混合物を形成するゲル化剤およびその製造方法、このゲル化剤と液晶性化合物とよりなる液晶組成物、並びにゲル化剤として好適に用いられる電荷移動錯体に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、ゲル化剤として、分子間相互作用によって分子が繊維状に集合して繊維状集合体を形成する自己組織性低分子よりなるものが注目されている。

このようなゲル化剤は、例えば物理ゲルを構成する材料として期待されている。ゲル化剤を用いた物理ゲルとしては、例えばゲル化剤と、液晶性化合物とよりなる液晶組成物が提案されている（例えば、特許文献1参照。）。

## 【0003】

しかしながら、有機溶媒および液晶性化合物に対してゲル形成能を有するゲル化剤としては、機能性部位としてテトラチアフルバレン部位が導入されてなる分子構造を有する自己組織性低分子よりなるものは知られていない。

非特許文献1には、テトラチアフルバレン部位を有し、繊維状集合体を形成する自己組織性低分子が報告されているが、この自己組織性低分子がゲル化することのできる溶媒は水溶液に限られている。

## 【0004】

【特許文献1】 特願2002-4462

【非特許文献1】 Journal of Organic Chemistry  
 (ジャーナル オブ オーガニック ケミストリー), 1994年, 第59巻, p. 5877-5882

## 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

本発明は、繊維状集合体を形成する自己組織性低分子について研究を重ねた結果、完成されたものであって、その第1の目的は、テトラチアフルバレン部位が導入されてなる分子構造を有する機能性アミノ酸化合物を用いてなる新規なゲル化剤を提供することにある。

本発明の第2の目的は、新規なゲル化剤を製造する方法を提供することにある。

本発明の第3の目的は、液晶性化合物が一方向に配向した状態において、当該液晶性化合物の配向状態により制御された状態でゲル化剤による繊維状集合体が形成される新規な液晶組成物を提供することにある。

本発明の第4の目的は、テトラチアフルバレン部位が導入されてなる分子構造を有する機能性アミノ酸化合物と、電子受容性化合物とを組み合わせたり、ゲル化剤として好適に用いることのできる新規な電荷移動錯体を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

本発明のゲル化剤は、テトラチアフルバレン基を有する機能性アミノ酸化合物よりなることを特徴とする。

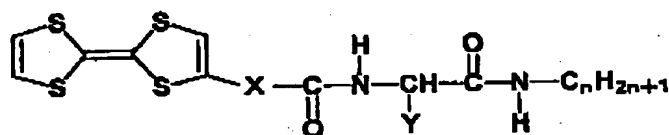
## 【0007】

本発明のゲル化剤は、下記一般式(1)で表されるテトラチアフルバレン基を有する機能性アミノ酸化合物よりなることが好ましい。

## 【0008】

【化1】

一般式 (1)



【0009】

〔式中、Xは単結合または2価の有機基を示し、Yは1価の有機基を示す。nは8～18の整数である。〕

【0010】

本発明のゲル化剤の製造方法は、テトラチアフルバレン誘導体と、アミノ酸誘導体とを1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩および4-(N,N-ジメチルアミノ)ピリジンの存在下において反応させることによりテトラチアフルバレン基を有する機能性アミノ酸化合物を得ることを特徴とする。

【0011】

本発明の液晶組成物は、液晶性化合物と、当該液晶性化合物に混合されてゲル化性混合物を形成するゲル化剤とよりなる液晶組成物であって、

前記液晶性化合物がネマチック相およびスメクチック相を示す化合物からなり、前記ゲル化剤がテトラチアフルバレン基を有する機能性アミノ酸化合物よりなるゲル化剤であることを特徴とする。

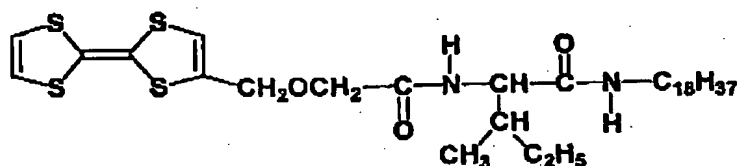
【0012】

本発明の液晶組成物においては、液晶性化合物が4-オクチル-4'-シアノビフェニルであり、ゲル化剤が下記式(1)で表されるテトラチアフルバレン基を有する機能性アミノ酸化合物よりなるものであることが好ましい。

【0013】

【化2】

式 (1)



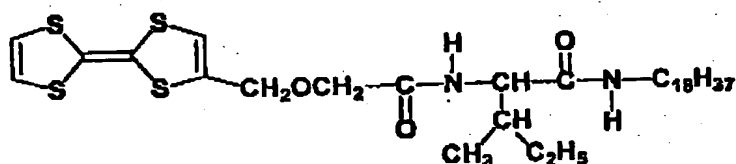
【0014】

本発明の液晶組成物においては、液晶性化合物が4-ヘプチルオキシ-4'-シアノビフェニルと4-デシルオキシ-4'-シアノビフェニルとの混合物であり、ゲル化剤が下記式(1)で表されるテトラチアフルバレン基を有する機能性アミノ酸化合物よりなるものであることが好ましい。

【0015】

【化3】

式(1)



【0016】

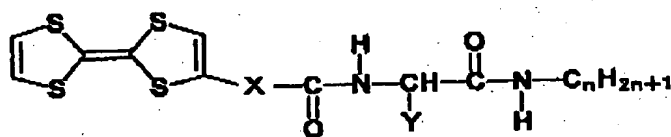
本発明のゲル化剤は、テトラチアフルバレン基を有する機能性アミノ酸化合物と、ヨウ素、臭素およびテトラシアノキノジメタンよりなる群から選ばれる電子受容性化合物とを組み合わせる電荷移動錯体よりなることを特徴とする。

【0017】

本発明のゲル化剤においては、機能性アミノ酸化合物が下記一般式(1)で表されるテトラチアフルバレン基を有するものであることが好ましい。

【化4】

一般式(1)



【0018】

〔式中、Xは単結合または2価の有機基を示し、Yは1価の有機基を示す。nは8~18の整数である。〕

【0019】

本発明の液晶性化合物は、液晶性化合物と、当該液晶性化合物に混合されてゲル化性混合物を形成するゲル化剤とよりなる液晶組成物であって、前記液晶性化合物がネマチック相およびスメクチック相を示す化合物からなり、前記ゲル化剤が上記のゲル化剤であることを特徴とする。

【0020】

本発明の電荷移動錯体は、テトラチアフルバレン基を有する機能性アミノ酸化合物と、ヨウ素、臭素およびテトラシアノキノジメタンよりなる群から選ばれる電子受容性化合物とを組み合わせることを特徴とする。

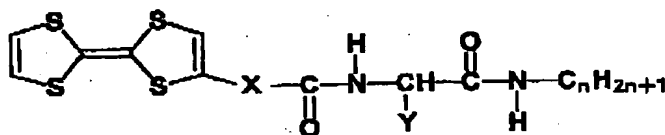
【0021】

本発明の電荷移動錯体においては、機能性アミノ酸化合物が下記一般式(1)で表されるテトラチアフルバレン基を有するものであることが好ましい。

【0022】

【化5】

一般式 (1)



【0023】

【式中、Xは単結合または2価の有機基を示し、Yは1価の有機基を示す。nは8～18の整数である。】

【発明の効果】

【0024】

本発明の第1のゲル化剤は、アミノ酸誘導体に、電子活性なテトラチアフルバレンに由来のテトラチアフルバレン部位が導入されてなる分子構造を有する機能性アミノ酸化合物よりなるゲル化剤である。

このゲル化剤は、優れたゲル形成能を有すると共に、テトラチアフルバレン部位よりなる機能性部位が導入されていることから、電子伝導機能を有する繊維状集合体を形成することができる。

【0025】

本発明のゲル化剤の製造方法によれば、アミノ酸誘導体にテトラチアフルバレン部位が導入されてなる新規なゲル化剤を製造することができる。

【0026】

本発明の第2のゲル化剤は、アミノ酸誘導体に、電子活性なテトラチアフルバレンに由来のテトラチアフルバレン部位が導入されてなる分子構造を有する機能性アミノ酸化合物からなる電子供与体と、ヨウ素、臭素およびテトラシアノキノジメタンよりなる群から選ばれる電子受容性化合物からなる電子受容体とを組み合わせる電荷移動錯体よりなるゲル化剤である。

このゲル化剤は、電子供与体としての機能性アミノ酸化合物に対して電子受容体が導入されることによって錯体が形成されていることから、優れた熱的安定性を有すると共に、高い導電性を有する繊維状集合体を形成することができる。

【0027】

本発明の液晶組成物は、液晶性化合物が一方に配向した状態において、当該液晶性化合物の配向状態により制御された状態でゲル化剤による繊維状集合体が形成される新規な液晶組成物である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0028】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明のゲル化剤は、下記の(イ)または(ロ)の構成を有するゲル化剤である。

【0029】

- (イ) テトラチアフルバレン基を有する機能性アミノ酸化合物よりなるゲル化剤 (以下、「第1のゲル化剤」ともいう。)
- (ロ) テトラチアフルバレン基を有する機能性アミノ酸化合物と、ヨウ素、臭素およびテトラシアノキノジメタンよりなる群から選ばれる電子受容性化合物とを組み合わせる電荷移動錯体よりなるゲル化剤 (以下、「第2のゲル化剤」ともいう。)

【0030】

<第1のゲル化剤>

第1の本発明のゲル化剤の好ましい具体例としては、上記一般式(1)で表されるテトラチアフルバレン基を有する機能性アミノ酸化合物(以下、「特定機能性アミノ酸化合物」ともいう。)よりなるものが挙げられる。

ここに、本明細書中において、テトラチアフルバレン基は、任意の置換基を有するものであってもよい。

#### 【0031】

一般式(1)において、Xは、単結合または2価の有機基を示し、Xを構成する2価の有機基としては、例えば $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 基、 $-\text{S}-\text{CH}_2-$ 基、 $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_n-$ 基、 $-\text{CH}_2-$ 基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 基、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-$ 基、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 基、 $-\text{CH}=\text{CHCH}_2-$ 基などが挙げられる。

これらのうち、基Xとしては、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 基が好ましい。

#### 【0032】

また、一般式(1)において、Yは、1価の有機基を示し、Yを構成する1価の有機基としては、例えばsec-ブチル基、イソプロピル基、イソブチル基、ベンジル基などが挙げられる。

これらのうち、基Yとしては、sec-ブチル基が好ましい。

#### 【0033】

また、nは8~18の整数を示し、好ましくは12~18である。

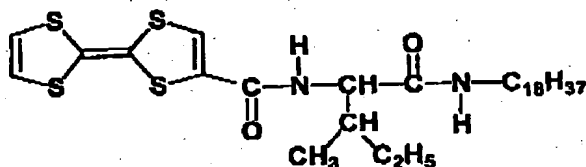
#### 【0034】

特定機能性アミノ酸化合物の具体例としては、上記式(1)で表されるテトラチアフルバレン基を有する機能性アミノ酸化合物(以下、「特定機能性アミノ酸化合物(1)」ともいう。)、下記式(2)で表されるテトラチアフルバレン基を有する機能性アミノ酸化合物(以下、「特定機能性アミノ酸化合物(2)」ともいう。)が挙げられる。これらのうちでは、優れたゲル形成能を有するものであることから、特定機能性アミノ酸化合物(1)が特に好ましい。

#### 【0035】

#### 【化6】

#### 式(2)



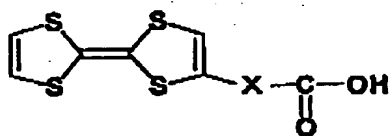
#### 【0036】

このような第1のゲル化剤は、下記一般式(2)で表されるテトラチアフルバレン誘導体と、下記一般式(3)で表される特定のアミノ酸誘導体(以下、「特定アミノ酸誘導体」ともいう。)とを原料とし、これらの原料を、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩および4-(N,N-ジメチルアミノ)ピリジンの存在下において反応させて特定機能性アミノ酸化合物を得ることにより製造することができる。

#### 【0037】

【化7】

一般式 (2)



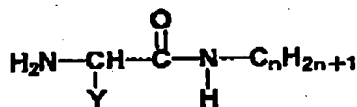
【0038】

[式中、Xは単結合または2価の有機基を示す。]

【0039】

【化8】

一般式 (3)



【0040】

[式中、Yは1価の有機基を示す。nは8～18の整数である。]

【0041】

この反応において、テトラチアフルバレン誘導体のモル数と、特定アミノ酸誘導体のモル数とは、実質的に同等であって等量関係にあることが好ましい。

【0042】

1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩の使用量は、テトラチアフルバレン誘導体100質量部に対して、100～1000質量部であることが好ましい。

また、4-(N,N-ジメチルアミノ)ピリジンの使用量は、テトラチアフルバレン誘導体100質量部に対して、2～10質量部であることが好ましい。

【0043】

この反応処理に用いられる溶媒としては、テトラヒドロフラン、ジクロロメタンなどが挙げられる。

これらは、単独で若しくは2種以上を組み合わせる用いることができる。

溶媒の使用量は、テトラチアフルバレン誘導体1gに対して、50～200mlであることが好ましい。

【0044】

反応温度は、例えば室温(25℃)であり、反応時間は、例えば1～24時間である。

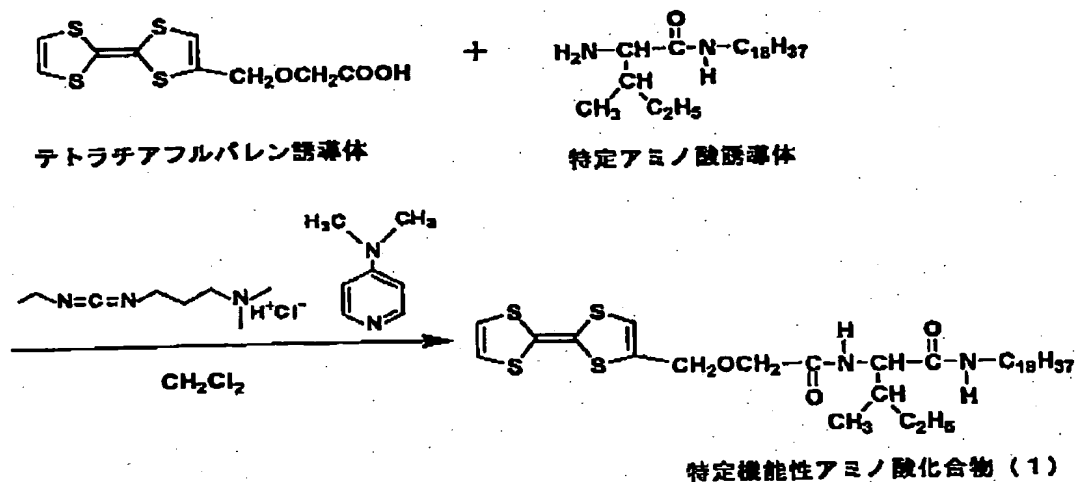
【0045】

下記反応式(1)に、特定機能性アミノ酸化合物(1)よりなる第1のゲル化剤を製造する場合における当該特定機能性アミノ酸化合物(1)の合成工程を示し、また、下記反応式(2)に、特定機能性アミノ酸化合物(2)よりなる第1のゲル化剤を製造する場合における当該特定機能性アミノ酸化合物(2)の合成工程を示す。

【0046】

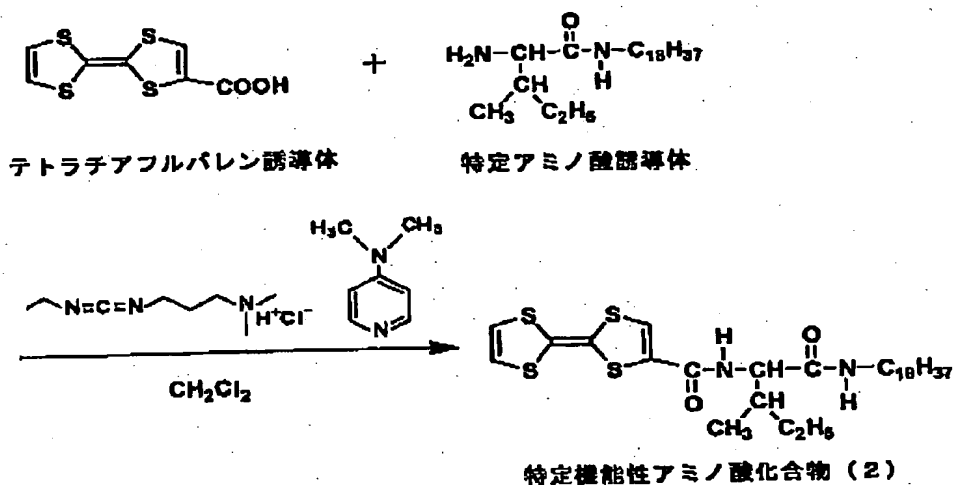
【化9】

反応式 (1)



【0047】  
【化10】

反応式 (2)



【0048】  
特定機能性アミノ酸化合物よりなる第1のゲル化剤は、上述の製造方法以外の方法によっても製造することができる。

【0049】  
このような特定機能性アミノ酸化合物よりなる第1のゲル化剤は、第1のゲル化剤とし

て好ましいものであり、第1のゲル化剤は、これに限定されるものではなく、テトラチアフルバレン基を有する機能性アミノ酸化合物よりなるものであればよい。

具体的に、第1のゲル化剤を構成する機能性アミノ酸化合物は、例えば-NH-基および-CO-基などよりなる分子間水素結合の形成が可能な基（以下、「水素結合形成基」ともいう。）を有すると共に、テトラチアフルバレン基を有する分子構造のアミノ酸化合物であればよい。

#### 【0050】

このような機能性アミノ酸化合物は、例えば、テトラチアフルバレン誘導体と、イソロイシン誘導体、ロイシン誘導体およびバリン誘導体などのアミノ酸誘導体とを1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩および4-(N,N-ジメチルアミノ)ピリジンの存在下において反応させる手法によって合成することができる。

#### 【0051】

以上の第1のゲル化剤は、図1に示すように、水素結合形成基によって分子間に水素結合が形成されることにより多数の分子が規則的に配列した状態で繊維状に集合してなる繊維状集合体となり、これにより、当該ゲル化剤が有機溶媒または液晶性化合物と混合されてなる混合物全体をゲル化してその流動性を実質的に消失させることができることから、有機溶媒または液晶性化合物に対して良好なゲル形成能を有すると共に、形成される繊維状集合体が電子活性なテトラチアフルバレンに由来の電子伝導機能を有するものとなる。

#### 【0052】

ここに、有機溶媒としては、例えばアセトン、エタノール、エチルアセテート、ヘキサン、ベンゼン、1-オクタノール、トルエンなどを挙げることができる。

液晶性化合物としては、例えば4-ペンチル-4'-シアノビフェニル、4-オクチル-4'-シアノビフェニル、4-ヘプチルオキシ-4'-シアノビフェニルと4-デシルオキシ-4'-シアノビフェニルとの混合物等のシアノビフェニル系化合物、4'-オクチルフェニル-4-ヘプチルオキシベンゾエート等のフェニルベンゾエート系化合物、4-(トランス-4'-ペンチルシクロヘキシル)ベンゾニトリル等のフェニルシクロヘキサン系化合物、5'-オクチル-2'-(4-オクチルオキシフェニル)ピリミジン等のフェニルピリミジン系化合物を挙げることができる。

#### 【0053】

##### <第2のゲル化剤>

第2の本発明のゲル化剤の好ましい具体例としては、特定機能性アミノ酸化合物と、ヨウ素、臭素およびテトラシアノキノジメタンよりなる群から選ばれる電子受容性化合物（以下、「特定電子受容性化合物」ともいう。）とが組み合わされて複合化されることによって形成される電荷移動錯体（以下、「特定電荷移動錯体」ともいう。）よりなるものが挙げられる。

この第2のゲル化剤は、特定機能性アミノ酸化合物に由来のゲル形成能を有すると共に、電子供与体としての機能性アミノ酸化合物に対して電子受容体が導入されることによって錯体が形成されていることから、優れた熱的安定性および高い導電性を有する繊維状集合体を形成することができる。

#### 【0054】

特定電荷移動錯体を構成する特定機能性アミノ酸化合物の好ましい具体例としては、特定機能性アミノ酸化合物(1)が挙げられる。

#### 【0055】

特定電荷移動錯体を構成する特定電子受容性化合物としては、ヨウ素、臭素およびテトラシアノキノジメタンのうち、特にヨウ素が好ましい。

#### 【0056】

第2のゲル化剤を構成する特定電荷移動錯体は、特定機能性アミノ酸化合物に特定電子受容性化合物を添加して混合することによって得ることができるものであり、当該特定電子受容性化合物の添加割合が大きくなるに従って得られる第2のゲル化剤により形成され



る繊維状集合体が優れた熱的安定性を有するものとなる。

また、特定電子受容性化合物としてヨウ素を用いる場合には、ヨウ素の添加割合は特定機能性アミノ酸化合物に対して0.25当量以上であることが好ましく、ヨウ素の添加割合が0.25当量以上であることにより、得られる第2のゲル化剤によって形成される繊維状集合体が一層優れた熱的安定性を有するものとなる。

#### 【0057】

このような特定電荷移動錯体よりなる第2のゲル化剤は、第2のゲル化剤として好ましいものであり、第2のゲル化剤は、これに限定されるものではなく、水素結合形成基およびテトラチアフルバレン基を有する機能性アミノ酸化合物と、特定受容性化合物とを組み合わせてなる電荷移動錯体よりなるものであればよく、この電荷移動錯体が自己組織化することによって繊維状集合体が形成されることから、4-ペンチル-4'-シアノビフェニル等のシアノビフェニル系化合物、4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)ペンゾニトリル等のフェニルシクロヘキサン系化合物、4'-プロピルオキシフェニル-4-ウンデシルオキシベンゾエートと4'-ブチルオキシフェニル-4-ウンデシルオキシベンゾエートとの混合物等のフェニルベンゾエート系化合物などの液晶性化合物に対して良好なゲル形成能を有するものである。

#### 【0058】

このように、第2のゲル化剤を構成する電荷移動錯体は、ゲル化剤として好適に用いることができるが、当該電荷移動錯体の用途はこれに限定されるものではない。

#### 【0059】

このような本発明のゲル化剤は、物理ゲルを構成する材料として好適に用いることができる。

具体的に、本発明のゲル化剤を用いてなる物理ゲルとしては、当該ゲル化剤と、液晶性化合物とよりなる液晶組成物が挙げられる。

#### 【0060】

<本発明の液晶組成物>

本発明の液晶組成物は、ネマチック相およびスメクチック相を示す液晶性化合物（以下、「特定液晶性化合物」ともいう。）と、当該液晶性化合物に混合されてゲル化性混合物を形成する、第1のゲル化剤または第2のゲル化剤とよりなるものである。

この本発明の液晶組成物は、その等方性液体相および液晶相間の転移温度（以下、「液体-液晶相転移温度」ともいう。）が、ゲル化剤によるゲル化温度より高いものである。

ここで、「ゲル化温度」とは、液晶組成物を、当該液晶組成物が液体となる状態にまで加熱した後、この液体の状態の液晶組成物を冷却した場合に、当該液晶組成物が液体からゲルに転移したときの温度をいう。

#### 【0061】

本発明の液晶組成物を構成する特定液晶性化合物としては、シアノビフェニル系化合物、フェニルベンゾエート系化合物、フェニルシクロヘキサン系化合物、フェニルピリミジン系化合物等の液晶性化合物またはそれらの混合物を用いることができる。

液晶性化合物の好ましい具体例としては、4-ペンチル-4'-シアノビフェニル、4-ヘプチルオキシ-4'-シアノビフェニルと4-デシルオキシ-4'-シアノビフェニルとの混合物、4-オクチル-4'-シアノビフェニル等のシアノビフェニル系化合物、4'-オクチルフェニル-4-ヘプチルオキシベンゾエート、4'-プロピルオキシフェニル-4-ウンデシルオキシベンゾエートと4'-ブチルオキシフェニル-4-ウンデシルオキシベンゾエートとの混合物等のフェニルベンゾエート系化合物、4-(トランス-4-ペンチルシクロヘキシル)ペンゾニトリル等のフェニルシクロヘキサン系化合物、5'-オクチル-2'-(4-オクチルオキシフェニル)ピリミジン等のフェニルピリミジン系化合物などを挙げることができる。

#### 【0062】

本発明の液晶組成物におけるゲル化剤の含有割合は、その種類によって異なるが、ゲル化剤および特定液晶性化合物の合計100質量%に対する0.1~15質量%であること

が好ましい。

#### 【0063】

本発明の液晶組成物は、特定液晶性化合物が一方に配向した状態において、当該液晶性化合物の配向状態によりゲル化剤が制御された状態で繊維状集合体を形成するものである。

具体的には、ゲル化剤が制御された状態で繊維状集合体を形成することにより、繊維状集合体は、図2に示すように、特定液晶性化合物分子3の配向方向と同方向に配向した状態に形成される、あるいは、図3に示すように、特定液晶性化合物分子3の配向方向と垂直な方向に配向した状態に形成される。

#### 【0064】

本発明の液晶組成物において、ゲル化剤が、特定液晶性化合物と同方向に配向する繊維状集合体を形成するか、あるいは特定液晶性化合物と垂直な方向に配向する繊維状集合体を形成するかは、例えば用いられる液晶性化合物との組み合わせによって定まり、特定液晶性化合物とゲル化剤との具体的な組み合わせを例示すると、ゲル化剤が特定液晶性化合物と同方向に配向する特性を有する組み合わせとしては、下記(1)の組成物が挙げられ、一方、ゲル化剤が特定液晶性化合物と垂直な方向に配向する特性を有する組み合わせとしては、(2)および(3)の組成物が挙げられるが、これらの組み合わせに限定されるものではない。

#### 【0065】

(1) 液晶性化合物が4-オクチル-4'-シアノビフェニルであり、ゲル化剤が特定機能性アミノ酸化合物(1)よりなるものである液晶組成物

(2) 液晶性化合物が4-ヘプチルオキシ-4'-シアノビフェニルと4-デシルオキシ-4'-シアノビフェニルとの混合物であり、ゲル化剤が特定機能性アミノ酸化合物(1)よりなるものである液晶組成物

(3) 液晶性化合物が4'-プロピルオキシフェニル-4-ウンデシルオキシベンゾエートと4'-ブチルオキシフェニル-4-ウンデシルオキシベンゾエートとの混合物であり、ゲル化剤が特定機能性アミノ酸化合物とヨウ素とを組み合わせる特定電荷移動錯体よりなるものである液晶組成物

#### 【0066】

本発明の液晶組成物は、液晶性化合物における液体-液晶相転移温度がゲル化剤によるゲル化温度よりも高いものであるため、液晶性化合物における液体-液晶相転移温度より高い温度にあるときには、光学的に等方性の液体となり、また、ゲル化剤によるゲル化温度より高く、液晶性化合物における液体-液晶相転移温度以下の温度にあるときには、光学的に異方性を示す液体(液晶)となり、更に、ゲル化剤によるゲル化温度以下の温度にあるときには、その流動性が実質的に消失することにより、光学的に異方性を示すゲル(液晶ゲル)となる。

#### 【0067】

以上のような液晶組成物は、例えばゲル化剤によって形成される繊維状集合体の電子伝導機能を利用した、例えば液晶表示素子や異方性導電材料として好適に用いることができる可能性がある。

また、特に、ゲル化剤として第2のゲル化剤を含有してなる液晶組成物は、当該第2のゲル化剤によって形成される繊維状集合体の高い導電性および熱的安定性を利用した、例えば分子電子デバイスや分子スイッチなどに応用することのできる可能性がある。

#### 【実施例1】

#### 【0068】

(テトラシアフルバレン誘導体の合成例1)

下記反応式(3)に示すように、テトラシアフルバレン1.0gと、リチウムジイソプロピルアミド(LDA)0.64gとを、温度-78℃の条件下でテトラヒドロフラン(THF)中において反応させ、この系にN-フェニル-N-メチルホルムアミド1.35gを添加した後、更に、塩酸を添加して室温(25℃)で反応させることによって収率7

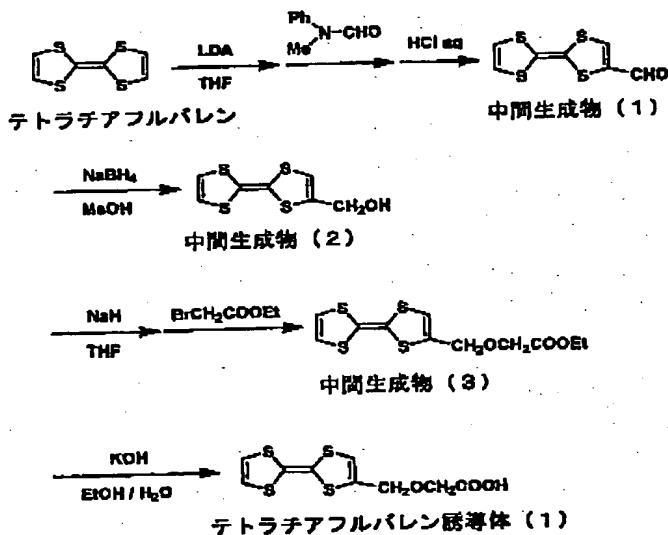
0%で中間生成物(1)を得、得られた中間生成物(1)と、テトラヒドロホウ酸ナトリウム0.136gとをメタノール中において室温(25℃)で反応させることにより収率99%以上で中間生成物(2)を得た。

次いで、得られた中間生成物(2)と、水素化ナトリウム0.42gとをテトラヒドロフラン中において室温(25℃)で反応させた後、この系にエチルプロモアセテート2.0gを添加して室温(25℃)で反応させることにより収率41%で中間生成物(3)を得、更に、得られた中間生成物(3)と、水酸化カリウム0.85gとを、エタノールおよび水よりなる溶媒中において90℃で反応させることにより収率99%以上で一般式(2)においてXが $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 基を示すテトラチアフルバレン誘導体(以下、「テトラチアフルバレン誘導体(1)」ともいう。)を得た。

【0069】

【化11】

### 反応式(3)



【0070】

(第1のゲル化剤の製造例1)

テトラチアフルバレン誘導体(1) 0.36gと、上記反応式(1)中の特定アミノ酸誘導体0.70gと、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩0.472gと、4-(N,N-ジメチルアミノ)ピリジン0.015gとを混合し、これらをジクロロメタン中において室温(25℃)で2時間かけて反応させることにより、収率80%で反応生成物を得た。

得られた反応生成物は、核磁気共鳴分光法、元素分析および赤外分光法の測定結果から、式(1)で表される特定機能性アミノ酸化合物(以下、「アミノ酸化合物(1)」ともいう。)であることが確認された。

【0071】

(第1のゲル化剤のゲル形成能の確認)

アミノ酸化合物(1)よりなる第1のゲル化剤について、種々の有機溶媒および液晶性化合物に対するゲル形成能を調べたところ、このアミノ酸化合物(1)は、有機溶媒であるエチルアセテート、ベンゼン、ヘキサンに対してゲル形成能を示し、これらのうち、特にエチルアセテートおよびベンゼンに対して良好なゲル形成能を示し、また、液晶性化合

物である4-ペンチル-4'-シアノビフェニル、4-オクチル-4'-シアノビフェニル、4-ヘプチルオキシ-4'-シアノビフェニルと4-デシルオキシ-4'-シアノビフェニルとの混合物に対して良好なゲル形成能を示すことが確認された。

#### 【0072】

(第1のゲル化剤を用いた液晶組成物の特性確認)

先ず、液晶性化合物である4-オクチル-4'-シアノビフェニルにアミノ酸化合物(1)を混合することによってアミノ酸化合物(1)濃度が1質量%のゲル化性混合物(以下、「液晶組成物(1)」ともいう。)を得た。この液晶組成物(1)の液晶性化合物における液体-液晶相転移温度を測定したところ、37℃であり、また、液晶組成物(1)のゲル化温度を測定したところ、20℃であった。

得られた液晶組成物(1)を構成する液晶性化合物を一方向に配向させた状態のスメクチックA相中における繊維状集合体の形成状態を光学顕微鏡および原子間力顕微鏡によって観察したところ、液晶性化合物分子の配向方向に対して平行な方向に繊維が成長し、繊維状集合体が形成されることが確認された。

#### 【0073】

次いで、液晶性化合物である4-ヘプチルオキシ-4'-シアノビフェニル80質量%と4-デシルオキシ-4'-シアノビフェニル20質量%との混合物(以下、「シアノビフェニル系混合物(1)」ともいう。)にアミノ酸化合物(1)を混合することによってアミノ酸化合物(1)濃度が3質量%のゲル化性混合物(以下、「液晶組成物(2)」ともいう。)を得た。この液晶組成物(2)の液晶性化合物における液体-液晶相転移温度を測定したところ、77℃であり、また、液晶組成物のゲル化温度を測定したところ、46℃であった。

得られた液晶組成物(2)を構成する液晶性化合物を一方向に配向させた状態のスメクチックA相中における繊維状集合体の形成状態を光学顕微鏡および走査電子顕微鏡によって観察したところ、液晶分子の配向方向に対して垂直な方向に繊維が成長し、繊維状集合体が形成されることが確認された。

#### 【実施例2】

#### 【0074】

(テトラチアフルバレン誘導体の合成例2)

テトラチアフルバレン0.50gと、n-ブチルリチウム0.16gとを、温度-78℃の条件下でテトラヒドロフラン(THF)中において反応させ、この系を二酸化炭素で置換した後、更に、塩酸を添加して室温(25℃)で反応させることにより、収率23%で一般式(2)においてXが単結合を示すテトラチアフルバレン誘導体(以下、「テトラチアフルバレン誘導体(2)」ともいう。)を得た。

#### 【0075】

(第1のゲル化剤の製造例2)

テトラチアフルバレン誘導体(2)0.14gと、上記反応式(2)中の特定アミノ酸誘導体0.21gと、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩0.15gと、4-(N,N-ジメチルアミノ)ピリジン0.0070gとを混合し、これらをジクロロメタン中において室温(25℃)で23時間かけて反応させることにより、収率35%で反応生成物を得た。

得られた反応生成物は、核磁気共鳴分光法、元素分析および赤外分光法の測定結果から、式(2)で表される特定機能性アミノ酸化合物(以下、「アミノ酸化合物(2)」ともいう。)であることが確認された。

#### 【0076】

(第1のゲル化剤のゲル形成能の確認)

アミノ酸化合物(2)よりなる第1のゲル化剤について、種々の有機溶媒および液晶性化合物に対するゲル形成能を調べたところ、このアミノ酸化合物(2)は、有機溶媒であるアセトン、エタノール、エチルアセテートに対してゲル形成能を示し、また、液晶性化合物である4-ペンチル-4'-シアノビフェニルに対して良好なゲル形成能を示すこと

が確認された。

### 【実施例3】

#### 【0077】

(電荷移動錯体の形成例1)

クロロホルム1.5ミリリットル中において、機能性アミノ酸化合物として〔実施例1〕において製造したアミノ酸化合物(1)1.0mgと、特定受容性化合物としてヨウ素0.1mg(I<sub>2</sub>換算0.25当量)とを混合し、その後、この混合系においてクロロホルムを留去することにより、金属的な光沢を有する黒紫色の結晶を得た。

得られた結晶について、紫外-可視吸収スペクトル測定したところ、図4に示すように、波長700~1000nm付近に電荷移動錯体の形成を示すCTバンド(電荷移動吸収帯)が観察されたことから、アミノ酸化合物(1)がヨウ素と複合化して電荷移動錯体を形成することが確認された。

#### 【0078】

(第2のゲル化剤の特性確認)

液晶性化合物である4-ペンチル-4'-シアノビフェニルに、〔実施例1〕において製造したアミノ酸化合物(1)を混合することによってアミノ酸化合物(1)濃度が3質量%の混合系(以下、「5CB/TTF混合系」ともいう。)を得、この5CB/TTF混合系に、特定受容性化合物として0.05当量のヨウ素を添加することによってゲル化性混合物を得た。

このゲル化性混合物を光学顕微鏡によって観察したところ、アミノ酸化合物(1)とヨウ素とが複合化されて形成された電荷移動錯体よりなる紫色の繊維状集合体が形成されていることが確認された。

#### 【0079】

また、5CB/TTF混合系のゾル-ゲル転移温度、および当該5CB/TTF混合系に対するヨウ素の添加量を種々に変更することによって得られるゲル化性混合物の各々のゾル-ゲル転移温度をDSC(示差走査熱量分析)測定したところ、5CB/TTF混合系においてはヨウ素を添加することによってゾル-ゲル転移温度が高くなり、更にヨウ素の添加量が多くなるに従ってゾル-ゲル転移温度が上昇することが確認された。結果を図5に示す。

この結果から、特定電荷移動錯体よりなる第2のゲル化剤によって形成される繊維状集合体は、特定電子受容性化合物の添加割合が大きくなるに従って優れた熱的安定性を有するものとなることが確認された。

また、ヨウ素の添加量が0.25当量を超える場合には、得られる特定電荷移動錯体よりなる第2のゲル化剤によって形成される繊維状集合体の結晶性が向上し、この繊維状集合体に一層優れた熱的安定性が得られることが確認された。

#### 【0080】

(第2のゲル化剤を用いた液晶液晶組成物の特性確認)

液晶性化合物である4'-プロピルオキシフェニル-4-ウンデシルオキシベンゾエート50質量%と4'-ブチルオキシフェニル-4-ウンデシルオキシベンゾエート50質量%との混合物(以下、「フェニルベンゾエート系混合物(1)」ともいう。)に、アミノ酸化合物(1)を混合することによってアミノ酸化合物(1)濃度が1質量%の混合系を得、この混合系に、特定受容性化合物として0.2当量のヨウ素を添加することによってゲル化性混合物(以下、「液晶組成物(3)」ともいう。)を得た。

得られた液晶組成物(3)を構成する液晶性化合物を一方向に配向させた状態のスメックチックA相中における繊維状集合体の形成状態を光学顕微鏡および走査電子顕微鏡によって観察したところ、液晶分子の配向方向に対して垂直な方向に繊維が成長し、繊維状集合体が形成されることが確認された。

### 【産業上の利用可能性】

#### 【0081】

本発明のゲル化剤は、物理ゲルを構成する材料として好適に用いることができる。

また、本発明の液晶組成物は、例えばゲル化剤によって形成される繊維状集合体の電子伝導機能を利用した、例えば液晶表示素子や異方性導電材料として好適に用いることができる可能性があり、特に、ゲル化剤として第2のゲル化剤を含有してなる液晶組成物は、分子電子デバイスや分子スイッチなどに応用することのできる可能性がある。

【図面の簡単な説明】

【0082】

【図1】 ゲル化剤を構成する特定機能性アミノ酸化合物(1)に係る分子中に水素結合が形成されることにより多数の分子が規則的に配列した状態を示す模式図である。

【図2】 特定液晶性化合物が一方向に配向した状態において、ゲル化剤が特定液晶性化合物と同方向に配向する繊維状集合体を形成している状態を示す説明図である。

【図3】 特定液晶性化合物が一方向に配向した状態において、ゲル化剤が特定液晶性化合物と垂直な方向に配向する繊維状集合体を形成している状態を示す説明図である。

【図4】 実施例3に係る紫外-可視吸収スペクトルを示す図である。

【図5】 5CB/TTF混合系に対するヨウ素の添加割合と、得られるゲル化性混合物のゾル-ゲル転移温度との関係を示す図である。

【符号の説明】

【0083】

- 1 繊維状集合体
- 3 特定液晶性化合物分子

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項1】

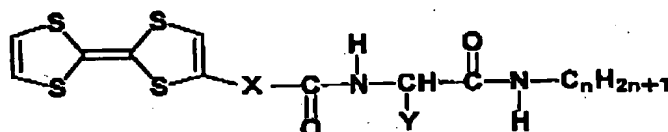
テトラチアフルバレン基を有する機能性アミノ酸化合物よりなることを特徴とするゲル化剤。

【請求項2】

下記一般式(1)で表されるテトラチアフルバレン基を有する機能性アミノ酸化合物よりなることを特徴とする請求項1に記載のゲル化剤。

【化1】

一般式(1)



【式中、Xは単結合または2価の有機基を示し、Yは1価の有機基を示す。nは8～18の整数である。】

【請求項3】

テトラチアフルバレン誘導体と、アミノ酸誘導体とを1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩および4-(N,N-ジメチルアミノ)ピリジンの存在下において反応させることによりテトラチアフルバレン基を有する機能性アミノ酸化合物を得ることを特徴とするゲル化剤の製造方法。

【請求項4】

液晶性化合物と、当該液晶性化合物に混合されてゲル化性混合物を形成するゲル化剤とよりなる液晶組成物であって、

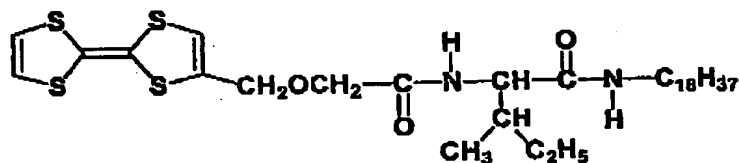
前記液晶性化合物がネマチック相およびスメクチック相を示す化合物からなり、前記ゲル化剤が請求項1または請求項2に記載のゲル化剤であることを特徴とする液晶組成物。

【請求項5】

液晶性化合物が4-オクチル-4'-シアノビフェニルであり、ゲル化剤が下記式(1)で表されるテトラチアフルバレン基を有する機能性アミノ酸化合物よりなるものであることを特徴とする請求項4に記載の液晶組成物。

【化2】

式(1)



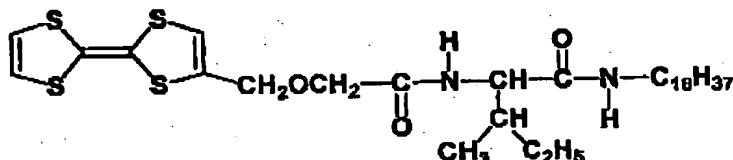
【請求項6】

液晶性化合物が4-ヘプチルオキシ-4'-シアノビフェニルと4-デシルオキシ-4

ラシアノビフェニルとの混合物であり、ゲル化剤が下記式(1)で表されるテトラチアフルバレニル基を有する機能性アミノ酸化合物よりなるものであることを特徴とする請求項4に記載の液晶組成物。

【化3】

式(1)



【請求項7】

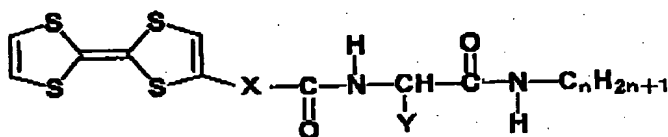
テトラチアフルバレニル基を有する機能性アミノ酸化合物と、ヨウ素、臭素およびテトラシアノキノジメタンよりなる群から選ばれる電子受容性化合物とを組み合わせる電荷移動錯体よりなることを特徴とするゲル化剤。

【請求項8】

機能性アミノ酸化合物が下記一般式(1)で表されるテトラチアフルバレニル基を有するものであることを特徴とする請求項7に記載のゲル化剤。

【化4】

一般式(1)



[式中、Xは単結合または2価の有機基を示し、Yは1価の有機基を示す。nは8～18の整数である。]

【請求項9】

液晶性化合物と、当該液晶性化合物に混合されてゲル化性混合物を形成するゲル化剤とよりなる液晶組成物であって、

前記液晶性化合物がネマチック相およびスメクチック相を示す化合物からなり、前記ゲル化剤が請求項7または請求項8に記載のゲル化剤であることを特徴とする液晶組成物。

【請求項10】

テトラチアフルバレニル基を有する機能性アミノ酸化合物と、ヨウ素、臭素およびテトラシアノキノジメタンよりなる群から選ばれる電子受容性化合物とを組み合わせる電荷移動錯体。

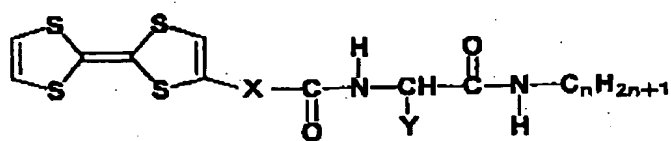
【請求項11】

機能性アミノ酸化合物が下記一般式(1)で表されるテトラチアフルバレニル基を有するものであることを特徴とする請求項10に記載の電荷移動錯体。



【化5】

一般式 (1)



〔式中、Xは単結合または2価の有機基を示し、Yは1価の有機基を示す。nは8～18の整数である。〕

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 テトラチアフルバレン部位が導入されてなる分子構造を有する機能性アミノ酸化合物を用いてなる新規なゲル化剤およびその製造方法を提供すること、並びに液晶性化合物が一方向に配向した状態において、当該液晶性化合物の配向状態により制御された状態でゲル化剤による繊維状分子集合体が形成される新規な液晶組成物を提供すること、ゲル化剤として好適に用いることのできる新規な電荷移動錯体を提供すること。

【解決手段】 ゲル化剤は、テトラチアフルバレン基を有する機能性アミノ酸化合物よりなるものである。ゲル化剤の製造方法は、テトラチアフルバレン誘導体と、アミノ酸誘導体とを1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩および4-(N,N-ジメチルアミノ)ピリジンの存在下において反応させることによりテトラチアフルバレン基を有する機能性アミノ酸化合物を得るものである。

【選択図】 なし